

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **55045017 A**

(43) Date of publication of application: 29 . 03 . 80

(51) Int. Cl. **G03C 1/52**
G03C 1/71
G03F 7/08

(21) Application number: 53117671

(22) Date of filing: 25 . 09 . 78

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **KOBAYASHI KESANAO**
NAGASHIMA AKIRA
TEZUKA GORO

(54) PHOTSENSITIVE MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin image for presensitive printing plate having high image strength, by adding a specified isocyanate regenerator to a photosensitive layer or a resin layer adjacent to this, and heating the layer after performing image forming treatment.

CONSTITUTION: A photosensitive layer consisting of a diazo resin and a binder is formed on a surface-treated

aluminum plate. At that time, this layer contains an isocyanate regenerator being stable at room temperature and producing isocyanate preferably in the range of 100W280°C, such as a reaction product of hexamethylenediisocyanate and phenol. Such a presensitive printing plate is imagewise exposed and the unexposed area of the photosensitive layer is removed by development. The lithographic printing plate undergoes heat treatment to enhance image strength.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—45017

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月29日

G 03 C 1/52

6791—2H

発明の数 1

1/71

6791—2H

審査請求 未請求

G 03 F 7/08

1 0 1

7267—2H

(全 11 頁)

⑭ 感光材料

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番
地富士写真フイルム株式会社内

⑮ 特 願 昭53—117671

⑮ 発 明 者 手塚五郎

⑯ 出 願 昭53(1978)9月25日

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番
地富士写真フイルム株式会社内

⑰ 発 明 者 小林袈裟直

⑰ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番

南足柄市中沼210番地

地富士写真フイルム株式会社内

⑱ 発 明 者 永島彰

⑱ 代 理 人 弁理士 深沢敏男 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称 感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に感光層を有する感光材料において、
該感光層または該感光層に隣接して設けられた樹
脂層に、加熱によりイソシアネートを放出するイ
ソシアネート再生体が含有されていることを特徴
とする感光材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、支持体上に感光層を設けた感光材料、
より詳細には、加熱によりイソシアネートを放出
するような安定化されたイソシアネート再生体を
感光層またはこれに隣接する樹脂層に含有させた
感光材料に関するものであり、この感光材料を画
像露光した後現像を含む処理を施こして得た樹
脂画像は、加熱することにより画像強度が改良さ
れる。

英国特許第1,151,177号および同第1,
154,747号には、金属支持体上にジアゾ化
合物とノボラック樹脂からなる感光性平版印刷版

(プレセンシタイズド プレート
(Presensitized Plate)とも呼ばれ、PS

版と略称される。)が記載されており、このPS
版を活性光線で画像露光し、次いで現像すること
により形成された樹脂画像は180℃以上、実
用的には200〜250℃に加熱することによ
り、一層強度の高い樹脂画像となすことができ、
しかして高耐刷力の平版印刷版が得られる旨、開
示されている。

しかし乍ら、このような加熱により画像強度が
改善される感光材料は上記特許に記載されている
ような組成の感光層を有するものに限られており、
例えばジアゾ樹脂とポリアミドからなる感光層、ジ
アゾ樹脂とアセタール樹脂からなる感光層、ジア
ゾ樹脂とポリウレタンからなる感光層などの他の
多くの公知の感光層は、それから得られた樹脂画
像を加熱処理しても、何ら画像強度が改善されず、
従つて、このような感光層を有するPS版からは、
限定された耐刷力を有した平版印刷版しか得られ
ない欠点があつた。

また上記特許に記載されたPS版であつても、

十分な画像強化を達成する為に200~250℃
といった高い温度に加熱しなければならず、より
低い加熱条件で同様な効果が得られる感光材料が
要望されていた。

従つて、本発明の目的は、画像を形成させる処
理を施したのち加熱することにより、画像強度の
高い樹脂画像を与えることができる感光材料を提
供することである。

本発明の別の目的は、それから得られた樹脂画
像の強度が加熱処理を施しても改善されなかつた
ような従来公知の感光層に対しても、加熱により
画像強度を改善させることができるような性能を
付与した感光材料を提供することである。

本発明の更に別の目的は、画像露光および現像
により得られた画像を従来より低い温度に加熱す
ることによつて十分強化できるような性能をもつ
た感光層を有する感光材料を提供することである。

本発明者等は上記目的を達成すべく種々研究を
重ねた結果、本発明をなすに至つたものであつて、
その要旨は支持体上に感光層を有する感光材料に

- 3 -

得られた安定化体で、加熱によりイソシアネート
を再生する性質を有するものである。

上記芳香族第二アミンの好ましい具体例には、
例えばジフェニルアミン、オージトリールアミン、
モージトリールアミン、p-ジトリールアミン、
N-フェニルトリイジン、N-フェニルキシリジ
ン、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -
ナフチルアミン、カルバゾールや、2,2'-
ジニトロジフェニルアミン、2,2'-ジクロ
ルジフェニルアミンのような核置換芳香族アミン
化合物が含まれ、第三アルコールとしては、例え
ば、ターシャリーブチルアルコール、ターシャリ
ーアミルアルコール、ジメチルエチルカルビノ
ール、ジメチルフェニルカルビノール、メチルジ
フェニルカルビノール、トリフェニルカルビノ
ール、1-ニトロターシャリーブチルアルコール、ノ
ークロルターシャリーブチルアルコール等が含ま
れ、メルカプタン類としては、例えば2-メルカ
プトベンゾチアゾール、2-メルカプトチアゾリ
ン、ドデシルメルカプタン、 α -ナフチルメルカ

- 5 -

特開 昭55-45017(2)

において、該感光層または該感光層に隣接して設け
られた樹脂層に、加熱によりイソシアネートを放
出するイソシアネート再生体が含有されているこ
とを特徴とする感光材料である。

本発明の感光材料の感光層を構成する最も特徴
的な成分であるイソシアネート再生体は、常温
(約-5℃~約40℃)では安定であつて感
光層を構成する他の成分とは有害な反応を示さな
いが上昇された温度、一般的には50℃以上、
より好ましくは80℃以上、最も好ましくは1
00℃~280℃の範囲でイソシアネートを
発生する化合物から選ばれる。このような化合物
イソシアネート ジェネレーター
は isocyanate-generator または
マスクド イソシアネート
masked isocyanate と呼ばれ、「大
有機化学」(朝倉書店発行、発行日昭和33年5月
15日)第23巻、合成高分子化合物Ⅱの第18
7~188頁に記載されているような、芳香族第
二アミン類、第三アルコール類、イミド、ラク
タム類、フェノール類、メルカプタン類、エノール、
青酸、亜硫酸塩等イソシアネートを作用させて

- 4 -

ブタン、フェニル-2-メルカプトチアゾール、
2-メルカプト-4-クロロベンゾチアゾール、
メチルメルカプタン、ブチルメルカプタン、エチ
ニルジメチルチオカルビノール等が含まれ、ラク
タム類としては、例えば ϵ -カプロラクタム、 γ -
ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、フェノ
ール類としては、例えば、フェノール、クレゾ
ール、キシレノール、トリメチルフェノール、エチ
ルフェノール、プロピルフェノール、クロルフェ
ノール、ニトロフェノール、チモール、カルバク
ロール、モノ- α -フェニルエチルフェノール、
ジ- α -フェニルエチルフェノール、トリ- α -
フェニルエチルフェノール、ターシャリーブチル
フェノール等が含まれ、イミド化合物としては、
例えばサクシンイミド、フタルイミド、ナフチル
イミド、グルタルイミド等が含まれ、エノール
としては、例えばアセト酢酸エステル、マロン酸
ジエチル、マロン酸エチルローブチルエステル、
マロン酸エチルベンジルエステル、アセチルアセ
トン、アセトニルアセトン等である。

- 6 -

一方、好ましいイソシアネートは-NCO基を2個以上有する化合物であり、脂肪族ジイソシアネート化合物、シクロアルキレンジイソシアネート化合物、置換または未置換のアリールジイソシアネート、置換または未置換のジアリールアルカレンジイソシアネート、置換または未置換のジアリールエーテルジイソシアネート、置換または未置換のジアリールジイソシアネートなどのジイソシアネート類、およびトリイソシアネート類が含まれる。例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネートなどのような脂肪族ジイソシアネート化合物、例えばシクロペンテン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキセン-1,4-ジイソシアネート、シクロヘキセン-1,2-ジイソシアネートなどのようなシクロアルキレンジイソシアネート化合物、

- 7 -

例えば4-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、1,4-ナフチレンジイソシアネートなどのようなアリールジイソシアネート化合物、例えば4,4'-ジフェニルメタンなどのジフェニルアルカレンジイソシアネート化合物、例えば4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネートなどのようなジアリールエーテルジイソシアネート化合物、例えばノルメチル-2,4-ジフェニレンジイソシアネート、2,4-ジメチルフェニル-1,4-ジイソシアネートなどのようなアルキルアリールジイソシアネート化合物、例えば3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、ジクロルジフェニレンジイソシアネートのような置換ジアリールジイソシアネート化合物、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、ベンゼン-1,3,5-トリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート、

- 8 -

4-トリイソシアネートなどのようなトリイソシアネート化合物、グリセリンとトリレンジイソシアネートの反応体、トリメチロールプロパンとトリレンジイソシアネートやキシリレンジイソシアネートの反応体のようなトリイソシアネート化合物が含まれる。

これらのイソシアネート成分およびその再生体を得るために使用される前記の成分は、いづれも2以上の化合物を組合わせて用いてイソシアネート再生体を得ることもできる。

次に、具体的なイソシアネート再生体をイソシアネートの再生温度と共に例示する。1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートとフェノールとの反応生成物(170~180°C)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートとマロン酸ジエチルエステルとの反応生成物(130~140°C)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートとアセト酢酸エチルの反応生成物(約140°C)、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートとアセチルアセトンとの反応生成物(約150°C)、1,6-

- 9 -

6-ヘキサメチレンジイソシアネートと青酸の反応生成物(約120°C)、1モルのトリメチロールプロパンと3モルのトリレンジイソシアネートとの反応物にフェノールが反応した再生体(バイエル社製APステープル、約130°C)、ジフェニルメタンジイソシアネートとキシレノールとの反応生成物(約140°C)、キシリレンジイソシアネートとフェノールとの反応生成物(約160°C)。他に、ヒドロキシ、カルボキシ、アミノ、ウレイレン、カルバミックスのようなイソシアネートとの反応性基を分子中に複数持つ化合物、例えばグリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ポリエステル、ポリアミドのような化合物1分子と前記したようなジイソシアネート化合物複数分子との反応生成物で、ジイソシアネート化合物の1つのイソシアネートが再生体を形成している化合物等が含まれる。

本発明に於いて、特に好ましい再生体は、ヘキサメチレンジアミンとフェノール、ヘキサメチレンジアミンとマロン酸ジエチルエステル、キシリ-

- 10 -

レンジイソシアネートとフェノール、ジフェニル
メタンジイソシアネートとキシレノール及びAP
ステアブルである。

本発明に使用されるイソシアネート再生体の合
成法は、米国特許第2,698,845号、仏国
特許第1,093,362号、英国特許第718,
822号、独国特許第927,277号の各明細
書、Angewandte Chemie 第59巻第25
7頁以降(1947年)、Chemical Reviews
第27巻第70頁以降(1957年)、Justus
Liebig's Annalen der Chemie 第56
2巻第205頁以降(1945年)、Chemical
Abstracts 第49巻第8628頁(1955
年)、同書第49巻第10374頁(1955年)
などに記載されている。

イソシアネート再生体が含有せられる感光層
は、PS版に使用し得る感光層、エッチング用レ
ジストの作成に使用し得る感光層などの写真的に
樹脂画像を作るのに使用される感光層が含まれる。
上記イソシアネート再生体は常温では安定であつ

- 11 -

4-ビフェニルジスルホン酸、3-ニトロオルト
トルエンスルホン酸、3-スルホサリチル酸、
2,3-ジメチルベンゼンスルホン酸、2-ニト
ロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスル
ホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-ク
ロロ-3-ニトロベンゼンスルホン酸、2-フル
オロカプリルナフタレンスルホン酸、1-ナフト
ール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒド
ロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸
及びパラトルエンスルホン酸などのスルホン酸の
塩などのように一分子中に2個以上のジアゾ基を
有する化合物である。この他望ましいジアゾ樹脂
としては上記の塩を含む2,5-ジメトキシ-4
-ポートリルメルカプトンベンゼンジアゾニウム
とホルムアルデヒドの縮合物、2,5-ジメトキ
シ-4-ホルミルベンゼンジアゾニウムとホル
ムアルデヒドまたはアセトアルデヒドとの縮合物
が含まれる。

また、英国特許第1,312,925号明細書
に記載されているジアゾ樹脂も好ましい。

- 13 -

特開 昭55-45017(4)

て反応性を示さないが加熱されると活性化され、
しかもイソシアネート再生体自身が加熱により三
量体化することによつても樹脂面を強化する効
果が発揮されるので感光層を構成する組成物に、
特別な限定は要求されない。しかし、イソシアネ
ート基に対する反応性を示す物質を含んだ組成物
よりなる感光層が本発明による効果がより大きい
ので好ましい。

以下、特に上記イソシアネート再生体を加える
に好ましい感光層について説明する。

(1) ジアゾ樹脂とバインダーとからなる感光層

p-ジアゾジフェニルアミンとパラホルムア
ルデヒドとの縮合物に代表されるジアゾ樹脂は、
水溶性のものでも、水不溶性のものでも良いが、
好ましくは、水不溶性かつ通常の有機溶媒に可溶
性のものが使用される。特に好ましいジアゾ化合
物としては、p-ジアゾジフェニルアミンとホルム
アルデヒド又はアセトアルデヒドとの縮合物の塩、
例えばフェノール塩、フルオロカプリン酸塩、及
びトリイソプロピルナフタレンスルホン酸、4,

- 12 -

もつとも好適なるジアゾ樹脂はp-ジアゾジフ
エニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物の2
-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル
ベンゼンスルホン酸塩である。

ジアゾ樹脂の含有量は、感光層中に5~50重
量多含まれているのが適当である。ジアゾ樹脂の
量が少なくなれば感光性は当然大になるが、経時
安定性が低下する。最適のジアゾ樹脂の量は約5
~20重量多である。

一方、バインダーとしては、種々の高分子化合
物が使用され得るが、本発明においてはヒドロキ
シ、アミノ、カルボン酸、アミド、スルホンアミ
ド、活性メチレン、チオアルコール、エポキシ等
の基を含むものが望ましい。このような好ましい
バインダーには、英国特許第1,350,521
号明細書に記載されているシエラック、英国特許第
1,460,978号および同第1,505,7
39号の各明細書に記載されているようなヒドロキ
シエチルアクリレート単位またはヒドロキシエチ
ルメタクリレート単位を主たる繰返し単位とし

- 14 -

(2) オークシノンジアジド化合物からなる感光層

特に好ましいオークシノンジアジド化合物はオークナフトキノンジアジド化合物であり、例えば米国特許第2,766,118号、同第2,767,092号、同第2,772,972号、同第2,859,112号、同第2,907,665号、同第3,046,110号、同第3,046,111号、同第3,046,115号、同第3,046,118号、同第3,046,119号、同第3,046,120号、同第3,046,121号、同第3,046,122号、同第3,046,123号、同第3,061,430号、同第3,102,809号、同第3,106,465号、同第3,635,707号、同第3,647,443号の各明細書をはじめ、多数の刊行物に記載されており、これらは好適に使用することができる。これらの内でも、特に芳香族ヒドロキシ化合物のオークナフトキノンジアジドスルホン酸エステルまたはオークナフトキノンジアジドカルボン酸エステル、および芳香族アミノ化合物のオークナフト

- 16 -

を含むポリマー、米国特許第3,751,257号明細書に記載されているポリアミド樹脂、英国特許第1,074,393号明細書に記載されているフェノール樹脂および例えばポリビニルフォルマール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂のようなポリビニルアセタール樹脂、米国特許第3,660,097号明細書に記載されている線状ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコールのフタレート化樹脂、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから縮合されたエポキシ樹脂、ポリアミノステレンやポリアルキルアミノ(メタ)アクリレートのようなアミノ基を含むポリマー、酢酸セルロース、セルロースアルキルエーテル、セルロースアセテートフタレート等のセルロース類等が包含される。

ジアゾ樹脂とバインダーからなる組成物には、更に、英国特許第1,041,463号明細書に記載されているようなpH指示薬、米国特許第3,236,646号明細書に記載されている誘酸、染料などの添加剤を加えることができる。

- 15 -

キノンジアジドスルホン酸アミドまたはオークナフトキノンジアジドカルボン酸アミドが好ましく、特に米国特許第3,635,709号明細書に記載されているピロガロールとアセトンとの縮合物にオークナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル反応させたもの、米国特許第4,028,111号明細書に記載されている末端にヒドロキシ基を有するポリエステルにオークナフトキノンジアジドスルホン酸、またはオークナフトキノンジアジドカルボン酸をエステル反応させたもの、英国特許第1,494,043号明細書に記載されているようなp-ヒドロキシステレンのホモポリマーまたはこれと他の共重合し得るモノマーとの共重合体にオークナフトキノンジアジドスルホン酸またはオークナフトキノンジアジドカルボン酸をエステル反応させたもの、米国特許第3,759,711号明細書に記載されているようなp-アミノステレンと他の共重合しうるモノマーとの共重合体にオークナフトキノンジアジドスルホン酸またはオークナフトキノンジアジドカルボン酸をアミド反応させたものは

- 17 -

非常にすぐれている。

これらのオークシノンジアジド化合物は、単独で使用することができるが、アルカリ可溶性樹脂と混合して用いた方が好ましい。好適なアルカリ可溶性樹脂には、ノボラック型フェノール樹脂が含まれ、具体的には、フェノールホルムアルデヒド樹脂、オークレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂などが含まれる。更に特開昭50-125806号公報に記載されている様に上記のようなフェノール樹脂と共に、1-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノールまたはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用すると、より一層好ましい。アルカリ可溶性樹脂は、感光層を構成する組成物の全重量を基準として中に約50~約85重量、より好ましくは60~80重量%、含有させられる。

オークシノンジアジド化合物からなる感光性組成物には、必要に応じて更に染料、可塑剤、例えば英国特許第1,041,463号、同第1,03

- 18 -

9,475号、米国特許第3,767,118号の各明細に記されているようなプリントアウト性能を与える成分などの添加剤を加えることができる。

(3) アジド化合物とバインダー（高分子化合物）
からなる感光層

例えば英国特許第1,235,281号、同第1,495,861号の各明細書および特開昭51-32331号、同51-36128号公報などに記されているアジド化合物と水溶性またはアルカリ可溶性高分子化合物からなる組成物の他、特開昭50-5102号、同50-84302号、同50-84303号、同53-12984号の各公報などに記されているアジド基を含むポリマーとバインダーとしての高分子化合物からなる組成物が含まれる。

(4) その他の感光性樹脂層

例えば、特開昭52-76696号証に開示されているポリエステル化合物、英国特許第1,112,277号、同第1,313,390号、
-19-

0-ヤノンジアジド化合物からなる感光層とこれに隣接する樹脂層が設けられた感光材料の場合には、樹脂にイソシアネート再生体を含有させることができる。このような場合に、感光層へもイソシアネート再生体を加えておいて差し支えない。

イソシアネート再生体の添加量は、感光層を構成する成分により、また感光層に隣接する樹脂層へ添加する場合は樹脂の種類により、最適な範囲は異なるが、一般的には添加される層中に約0.5重量%から約50重量%含まれる様に添加される。より好ましくは、前記感光層(1)および(6)の場合には、バインダー100部に対して約0.5〜約100重量部、より好ましくは3〜100重量部の範囲のイソシアネート再生体が含有させられる。また前記の感光層(2)の好ましい態様、即ち、アルカリ可溶性樹脂を含む場合には、当該樹脂100重量部に対して約0.3〜約100重量部、より好ましくは約3〜100重量部の範囲で含有させられる。更に前記の感光層(3)および(4)の場合には感光性樹脂組成物100重量部に対して、約

-21-

特開 昭55-45017(6)

同第1,341,004号、同第1,377,747号等の各明細に記載のポリビニルシナレート系樹脂、米国特許第4,072,528号および同第4,072,527号の各明細書などに記されている光重合型フォトポリマー組成物が含まれる。

(5) セラチンハロゲン化銀乳剤層

例えば特開昭52-50907号明細書に記載されているものが含まれる。

前記のイソシアネート再生体は、感光層へ添加せずに感光層に隣接して設けられた樹脂層へ添加することも有効である。例えば米国特許第3,136,637号明細書に記載されているような、支持体上に、順にジアゾ樹脂層および当該ジアゾ樹脂層に接して設けられた親油性、水不溶性、かつ溶剤軟化性のポリマー層が設けられた感光材料の場合には、ポリマー層へイソシアネート再生体を含有させることができる。同様に、英国特許第1,478,333号および同第1,478,334号明細書に記載されているような、支持体上に

-20-

0.5〜約80重量部の範囲、より好ましい範囲は3〜60重量部である。

本発明の感光材料は種々の用途に使用し得るが、特に好ましい用途であるP8版について詳細に説明する。

P8版として使用される場合、支持体としては、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含まれる。）、亜鉛、鉄、銅などの金属板、このような金属がラミネートもしくは蒸着されたプラスチックであり、最も好ましいのはアルミニウム板である。金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、磷酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されている如く、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、

-22-

アルカリ金属硫酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、硝酸、クロム酸、硫酸、過硫酸等の無機酸、若しくは、硝酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二重以上を組み合わせた溶液中で、特に好ましくは、硝酸、硫酸またはこれらの混合物の水溶液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。また、米国特許第3,638,662号明細書に記載されているようなシリケート電層も有効である。更に、英国特許第1,208,334号明細書に記載されているように、アルミニウム板を塩酸電解液中で交流で電解し、ついで硫酸電解液中で陽極酸化したアルミニウム板も好ましい。また、上記の如き行程で陽極酸化されたアルミニウム板に、亜鉛などの金属の水溶性塩を含むセルロース系樹脂の下塗り層を設けることは、印刷時のスクムを防止する上で、好ましい。

このような支持体上に設けられる感光層の量は、約0.1〜約7g/m²、好ましくは0.5〜4

- 23 -

体がイソシアネートを再生する温度であり、上限は金属支持体の変質、または変形する最低温度より低い温度である。好ましい加熱温度は、100〜300°Cの範囲であり、より好ましくは120〜250°Cの範囲である。また加熱時間は、加熱温度により変わり得るが、一般的には約30秒間〜約30分間、より好ましくは約1分〜10分間である。

加熱処理後は、必要により、英国特許第1,154,749号明細書に記載されている様な整面処理を施すことができる。また、米国特許第4,063,507号および英国特許第1,313,368号の各明細書に記載されているように加熱処理する前に特別の処理を施すこともできる。

本発明の感光材料に画像露光および現像を含む処理を施して得られた樹脂画像は加熱することにより、一層強固な樹脂画像とすることができる。本発明によるこのような効果は、加熱することによっても画像強度の改善が計れなかつた従来公知の感光層に対しても付与することができ、極めて有

- 23 -

g/m²の範囲である。

本発明によるPS版は、画像露光されたのち、常法により現像を含む処理により樹脂画像が形成される。例えばジアゾ樹脂とバインダーとからなる前記の感光層(1)を有するPS版の場合には、画像露光後、未露光部分の感光層が現像により除去されて平版印刷版が得られる。また、感光層(2)を有するPS版の場合には、画像露光後、アルカリ水溶液で現像することにより露光部分が除去されて、平版印刷版が得られる。更に、感光層(6)を有するPS版の場合には画像露光後、タンニング現像および温水（好ましくは35°C以上）による洗い出しにより感光層の未現像部分が除去されて平版印刷版が得られる。いずれのPS版についても、感光層または隣接する樹脂層にイソシアネート再生体を加えたことによる特別の工夫は必要ない。

このようにして得られた平版印刷版は、加熱処理が施こされ、画像部がより一層強化される。加熱条件の下限は、使用されたイソシアネート再生

- 24 -

意義である。

また、0-キノンジアジド感光物とフェノール樹脂から成る感光層の場合には比較的高温に於いて初めて樹脂画像を強化することが、この感光層に、イソシアネート再生体を加えた場合は比較的低温の領域でも効果が顕著である。従つて、アルミニウム板を支持体に使用したとき、加熱による材質の軟化を心配する必要もないし、熱源も比較的容易に得られるという特徴がある。

以下、本発明を実施例に基いて、更に詳細に説明する。

実施例1

窒素気流下にジオキサン300gを100°Cに加熱し、2-ヒドロキシエチルメタクリレート150g、アクリロニトリル60g、メチルメタクリレート79.5g、メタクリル酸10.5g及び過酸化ベンゾイル1.2gの混合液を2時間かかつて滴下した。滴下終了15分後にジオキサン300gと過酸化ベンゾイル0.3gを加えて、そのまま4時間反応させた。反応終了後メタノー

- 26 -

ルで希釈して水中に投じて共重合体を沈澱させ、70 °Cで真空乾燥させた。このユーヒドロキシエチルメタクリレート共重合体(Ⅰ)の酸価は20であつた。該共重合体の粘度は、33%エチレングリコールモノメチルエーテル溶液の25 °Cにおいて4,500センチポイズを示した。

厚さ0.15mmの28アルミニウム板を80 °Cに保たれた第三リン酸ナトリウムの10%水溶液に3分間浸漬して脱脂し、ナイロンブラシで砂目立て後、60 °Cのアルミン酸ナトリウムで約10秒間エッチングし、つぎに硫酸水素ナトリウム3%水溶液でデスマットした。このアルミニウム板を20%硫酸中で2A/dm²、2分間陽極酸化し、その後70 °Cのケイ酸ナトリウム2.5%水溶液で1分間処理し、陽極酸化アルミニウム板(Ⅰ)を作成した。

このアルミニウム板(Ⅰ)につぎの感光液を塗布した。乾燥は100 °C、2分間行つた。

ユーヒドロキシエチルメタクリ

レート共重合体(Ⅰ) 0.87g

-27-

p-ジアゾジフェニルアミンと

パラホルムアルデヒドの縮合

物の2-メトキシ-4-ヒド

ロオキシ-5-ベンゾイルベ

ンゼンスルホン酸塩

0.1g

トリメチロールプロパン/モル

とトリレンジイソシアネート

3モルの反応生成体に、3モ

ルのフェノールが反応した再

生体(Bayer社のAPステ

ープル)

0.2g

オイルブルー#603(オリエ

ント化学工業株式会社製)

0.03g

2-メトキシエタノール

6g

メタノール

6g

エチレンジクロライド

6g

乾燥塗布重量は2.1g/m²であつた。この感光性平版印刷版を30アンペアのカーボンアーク灯で70cmの距離から45秒間画像露光し、つぎに示す現像液にて、25 °Cで1分間浸漬後、

-28-

脱脂綿で表面を軽くとり、未露光部を除去し平版印刷版をえた。

亜硫酸ナトリウム 3g

ベンジルアルコール 30g

トリエタノールアミン 20g

モノエタノールアミン 5g

ベレックスNBL(1-ブチル 30g

ナフタレンスルホン酸ナトリ

ウム、花王アトラス株式会社

製)

水 1000ml

この版を乾燥後、200 °Cのオーブンの中で10分間加熱した。冷却後、リン酸を含むアラビアガム水溶液ガムを造つて、ハイデルGTO印刷機に取付け、上質紙に印刷したところ20万部の良質の印刷物を得ることができた。比較のためにイソシアネート再生体を添加しない他は全く上記と同様にして感光性平版印刷版を作り同様の製版条件で現像、加熱した版は11万部頃から印刷物のインキにカスレが発生し、インキ及び水の供給

-29-

量を調整したが濃度は回復しなかつた。

実施例3

シエラック20重量部とp-ジアゾジフェニルアミンのバラホルムアルデヒド縮合物の2-メトキシ-4-ヒドロオキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸塩3重量部、ヘキサメチレンジイソシアネートとマロン酸ジエステルの反応生成体であるイソシアネート再生体2重量部及びクリスタルバイオレット0.5重量部をメタノール100g、エチレンジクロライド100g、メチルセロソルブ100gから成る溶剤に溶解した溶液を調製した。一方、厚味0.3mmの28材アルミニウム板を80 °Cに保たれた第三リン酸ナトリウムの10重量パーセントの水溶液に30秒間浸漬して脱脂し、水洗後、バミスをスラリー状としてアルミニウム板上に施しながらナイロンブラシでこすつて砂目立てをした。水洗後、アルミン酸ナトリウム溶液に浸漬して洗滌し、引続き硫酸水素ナトリウムの3重量パーセント水溶液で洗滌した。このアルミニウム板を20重量パーセント硫酸中

-30-

で電流密度 $2A/dm^2$ の条件で2分間陽極酸化し、次の工程で70°Cの2.5重量パーセント珪酸ナトリウム水溶液で1分間処理して親水層を形成し、水洗、乾燥後、上記調製溶液を回転塗布機を使って塗布した。

100°C、2分間乾燥したプレートはアルミークラフトラミネート紙に包み、室内で半年間貯蔵したが性能の劣化はほとんど起きなかった。プレートは Berky Photo Inc., 社製のパーキーアスコ Berky Ascor 露光機で30秒間画像模像光を与えた。次に下記組成の現像液で現像し、水洗、乾燥した。

重硫酸ナトリウム	4g
ベンジルアルコール	20g
n-プロピルアルコール	100g
トリエタノールアミン	20g
ロート油	30g
水	1000ml

版は250°Cのオープンの中で5分間加熱した。冷却後、アラビアガム溶液を塗り、パフドラ

- 31 -

実施例4

特開昭48-33911号公報に記載されている方法により機械的に砂目立てされた28材アルミニウム板を40°Cに保たれた2.5の水酸化ナトリウム水溶液に1分間浸漬して表面を一部腐蝕した水洗後、硫酸クロム酸混液に約1分間浸漬して純アルミニウムの表面を露呈した後、30°Cに保たれた2.5重量パーセント硫酸溶液に浸漬し、直流電圧1.5V電流密度 $3A/dm^2$ の条件下で2分間陽極酸化処理を行つた。水洗後、50°C、1.0重量パーセント硫酸溶液に30秒間浸漬した後、再度水洗し、次に70°Cの2.5重量パーセント珪酸ナトリウム(JIS3号規格品)溶液に2分間浸漬し、水洗、加熱乾燥した。乾燥後、室温まで冷却したアルミニウム板に下記組成の下塗液をロールコーターを用いて塗布した。

ポリビニルピロリドンK-90	2.5g
(Badische Anilin and soda Fabrik 社製品)	
メチルアルコール	1000ml

- 33 -

特開 昭55-45017(9)

イした後、ハイデルKOR印刷機に取付け30万枚の印刷を行つた。加熱しなかった版は6万枚でインキ濃度の低下を起したが、加熱した版は30万枚目の印刷物インキ濃度は1000枚目と変わらなかった。

実施例5

実施例2で使用した支持体に実施例1で使用したAPステアブル2重量部と4-ジアゾジフェニルアミン-パラホルムアルデヒド縮合物のパラトルエンスルホン酸塩0.3重量部、オイルブルー#6030.03重量部をメタノール10g、エチレンジクロライド10g、メチルセロソルブ10gから成る溶剤に溶かした溶液を塗布した。乾燥後の塗布量は2g/m²であつた。

実施例1と同一条件で画像露光し、現像した後、240°Cのオープンで5分間加熱し、加熱しない版と並べて印刷した。加熱しない版は5000~7000枚でインキ濃度低下を起したが、加熱した版は15万枚印刷したが未だ印刷物に欠陥はなかった。

- 32 -

塗布後100°Cで2分間乾燥し、引続いて次の組成の感光液を塗布した。

p-フェニレンジエトキシアクリレートと等モルの1,4-β-ヒドロキシエトキシクロヘキサンとの縮合で作られたポリエステル	115g
APステアブル	25g
2-ベンゾイルメチレン-3-メチル-β-ナフトチアゾリン	5.7g
ジヘプテルフタレート	48g
4,4'-チオビス(3-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)	2.5g
フタロシアニブルー(C.I. Pigment Blue #13)	25g
モノクロルベンゼン	1880g
エチレンジクロライド	1220g

乾燥は100°C、2分間行つた。乾燥後の塗布重量は1.2g/m²であつた。次に該プレ

- 34 -

実施例 5

フォルムバール 15/958 14g
(平均分子量約34000 MW
のポリビニルフォルマール樹
脂)

フタロシアニンブルー (C.I. 1.8.9
Pigment Blue 8/5)

キシリレンジイソシアネートと

フェノールからなる再生体 2.5g

エチレンジクロライド 200g

を500cc容量の三角フラスコに採り、マグネチ
ックスタラーで攪拌し、フォルムバールを完溶し
た。次に該溶液を27KHz、150Wの出力を有
す超音波発振器を使って10分間フタロシアニン
ブルーの分散を行った。

一方、米国特許第2,714,066号明細書
に記載された方法により、アルミニウム板を、第
三磷酸ナトリウムで洗浄し、続いて硝酸溶液で
処理し、珪酸ナトリウムで銀水処理した後、p
-ジアゾジフェニルアミンのフォルムアルデヒド

- 36 -

トを真空焼酎中で透明陰画フィルムを通して1m
の距離から富士フィルムP8ライト(富士写真フ
ィルム株式会社から発売されているP8版焼付け
用光源、東芝メタルハライドランプMU2000
-2-U型使用、容量3KW)により30秒間
露光した。

次に90%乳酸水溶液を該プレートの感光面に
充分な量を注ぎ、脱脂綿で全面に拭いて約30秒
間軽く表面をこすり非露光域の感光層を除去した。
現像の終了した支持体の版面に残る現像液をスク
イズ除去し、直ちに14%のアラビアガム液
をすり込む様にして全面に塗布した後、水洗、乾
燥した。次に硫酸アンモニウム水溶液(6重量%)
を版面に均一に塗り乾燥した。引続いて280°C
のオーブン中で6分間加熱し、冷却後、アラビア
ガム溶液を塗布した。該版は加熱しない版と並べ
てローランドの印刷機で25万枚印刷した。加熱
しない版は18~20万枚でインキ濃度が低下し
たが、加熱した版は25万枚目の印刷物も良好で
あつた。

- 35 -

縮合物の水溶液を塗布したプレートを作つた。該
プレートに上記分散液をホイラーで塗布した。

該プレートは2KWのメタルハライド光源を使
用したBerkelyプリンターにより透明ネガフィ
ルムを通して20秒間画像露光を与えた後、ロー
ピルアルコールの30%水溶液で現像した。水
洗、乾燥を行つた後、150°C、10分間加熱
した。加熱をしなかつたサンプル6とオーバー
コート層の組成中からキシリレンジイソシアネ
ートとフェノールから生成した再生体を除いたサ
ンプル6を準備し、加熱したサンプル1と合せ
て3種類のサンプルについて耐刷テストを行つた。
結果は次表の通りであり、本発明の技術によるサ
ンプル6は他のサンプルの約3倍の耐刷を示し
た。

サンプル6	耐刷 (インキ濃度低下を 起した枚数)
6 1	32,000枚
6 2	9,800
6 3	10,200

- 37 -

実施例 6

特開昭48-33911号の方法により機械的
に砂目立てされた28材アルミニウム板を40°C
に保たれた2%の水酸化ナトリウム水溶液に1分
間浸漬し表面の一部を腐蝕した。水洗後、硫酸
クロム酸溶液に約1分間浸漬して純アルミニウム
の表面を露呈した。30°Cに保たれた20%硫酸
に浸漬し、直流電圧1.5V、電流密度3A/
dm²の条件下で2分間陽極酸化処理を行つた後、
水洗、乾燥した。次に下記組成の感光液を乾燥重
量が2g/m²位になるようロールコーターを用
い連続的に塗布を行つた。

アセトニビロカロール樹脂

のナフトキノン-1,2-ジ

アジド(2)-3-スルホン酸エ

ステル(合成法は米国特許

第3,635,709号明

細書実施例1の方法による)

APステープル 1.2g

ヒタノール 3/10 (日立

- 38 -

化成工業 製クレゾール

ホルムアルデヒド樹脂) 48

メチルエチルケトン 758

シクロヘキサノン 608

100℃において、2分間乾燥したプレートは、PS版としての性能をそなえており、暗所に保存したものは1年後に使用してもその性能が満足すべきものであった。このようにして作られた感光性平版印刷版は真空乾燥中で、透明ポジティブフィルムを通して、1mmの距離から富士フィルムPSライト(東芝メタルハライドランプMUJ0000-200L型3KWの光源を有し、富士写真フィルム製より販売されているもの)により、30秒間露光を行った。引続いてプレートを次の組成を有する現像液中に浸漬し、現像を行った。

JIS1号珪酸ソーダ 108

メタ珪酸ソーダ 58

純水 180ml

水洗、乾燥後、富士写真フィルム製より販売されている塗面液BC-3を版面に均一に塗布し、

-39-

特開 昭55-45017(II)

乾燥した。試版をサンプルCとして以下の版と区別する。一方上記感光組成中のAPステープル/29をヒタノール83/10に置換した組成を調整し、上記条件で試作し、製版したサンプル2版を準備した。サンプルAはガムを塗って保存した。サンプルBは250℃のオーブン中で5分間加熱し、冷却後、ガムを塗ってからサンプルA及びサンプルBについて耐刷試験を行った。サンプルAは約10万枚でインキ濃度低下により不良と成った。サンプルBはサンプルAと同様の状態に成るまでに約20万枚印刷できた。サンプルCはサンプルBと同程度の耐刷に成る最低温度範囲が160℃、5分であった。サンプルBを160℃、5分加熱したものは1万枚で不良に成った。この結果は従来よりも低い温度で同様の効果があることを示している。

特許出願人 富士写真フィルム株式会社

代理人 弁理士 深沢 敏 男

(他1名)

-40-

手続補正書

昭和54年9月10日

特許庁長官 川原 龍 殿

1. 事件の表示 昭和53年特願第117671号

2. 発明の名称 感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520)富士写真フィルム株式会社

代表者 平田 九州 男

4. 代 理 人 〒106

居 所 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フィルム株式会社 内

氏 名 弁理士(5542) 深沢 敏 男

電 話 (406) 2643

5. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 第10頁第18~19行の「ヘキサメチレンジアミン」を「ヘキサメチレンジイソシアネート」に補正する。

(2) 同頁第19~20行の「ヘキサメチレンジアミン」を「ヘキサメチレンジイソシアネート」に補正する。

(3) 第16頁第14行の「同第3, 635, 707号」を「同第3, 635, 709号」に補正する。

以 上